

Ref
#2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-281721

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08F 2/44
C08F 2/44
C08F 2/50
C09D 4/00
C09D 5/44
C09D133/02
C25D 13/06
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/038
G03F 7/30
H01L 21/027
H05K 3/00
// C25D 13/00

(21)Application number : 04-077216

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1992

(72)Inventor : AMANOKURA HITOSHI
UEHARA HIDEAKI
TACHIKI SHIGEO
KATO TAKURO
TSUKADA KATSUSHIGE
YAMAZAKI YUJI
TAKAHASHI TOSHIYA
SHIOTANI TOSHIHIKO
NAGASHIMA YOSHIHISA

(54) NEGATIVE PHOTSENSITIVE ELECTRODEPOSITION COATING RESIN
COMPOSITION, ELECTRODEPOSITION COATING BATH USING THE SAME AND
PRODUCTION OF RESIST PATTERN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrodeposition coating bath
having good electrodeposition property by using a
negative electrodeposition coating resin compsn.
containing a specified component, and to obtain a resist

Searching PAJ

Page 2 of 2

pattern of high resolution without incomplete development by using this bath.

CONSTITUTION: This electrodeposition coating resin compsn. consists of polymers, non-water soluble monomers having two or more photopolymerizable unsatd. bonds in the molecule, non-water soluble photopolymn. initiator, and compd. expressed by formula and/or salt of this compd. with a basic compd. These polymers are prepared by neutralizing polymers having 20-300 acid value obtd. by copolymn. of acrylic acids and/or methacrylic acids with a basic org. compd. In the formula, Y is a carboxyl group or sulfonic acid group, R1, R2 and R3 are hydrogen atoms, halogen atoms, hydroxyl groups, alkyl groups, phenyl groups, etc., and n is an integer of 1-3. An electrodeposition coating film is formed on a conductive base body in an electrodeposition coating bath which uses this resin compsn. The coating film is then exposed and developed to obtain a resist pattern.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-281721

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 0 2			
C 0 8 F 2/44	M C R	7442-4 J		
	M C S	7442-4 J		
2/50	M D H	7442-4 J		
		7352-4 M		
			H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数3(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-77216

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 天野倉 仁

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

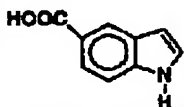
(54)【発明の名称】 ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法

(57)【要約】

【目的】 電着性が良好で、現像残りが大幅に低減された、高解像度なネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した酸価20～300のポリマーを塩基性の有機化合物で中和したポリマー、(b) 光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマー、(c) 非水溶性光開始剤、並びに (d) 例えば、下記式で表される化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩

【化1】



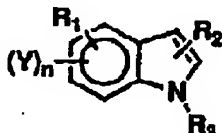
を含有してなるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した酸価20～300のポリマーを塩基性の有機化合物で中和したポリマー、(b) 光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマー、

(c) 非水溶性光開始剤、並びに(d) 下記一般式で表される化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩

【化1】



(式中、Yはカルボキシ基又はスルホン酸基を示し、R₁、R₂及びR₃は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、フェニル基又は-X-R₄（ただしXはカルボキシ基若しくはスルホン酸基で置換されてもよいアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、R₄は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基又はスルホン酸基である）を示し、nは1～3の整数（ただしR₁、R₂又はR₃中にカルボキシ基又はスルホン酸基を有する場合には0でもよい）を示す）を含有してなるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴。

【請求項3】 請求項2記載の電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗装膜を形成し、その後活性光線を前記電着塗装膜に画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ネガ型感光性電着塗料用樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板を製造するに際しては、まず基板上に光硬化性樹脂組成物の層を形成し、ついで活性光線を画像状に照射し、未露光部を現像除去し、レジストパターンを形成している。この工程において、光硬化性樹脂組成物の層の形成には、種々の方法が採用されている。例えば、光硬化性樹脂組成物（塗液）をディップコート、ロールコート、カーテンコート等の塗装方法により塗装する方法、あるいは光硬化性樹脂組成物のフィルム（感光性フィルム）を積層する方法が知られている。これらの方法のうち、感光性フィルムを積層する

方法は、簡便に均一な厚みの光硬化性樹脂組成物の層が形成できることから、現在主流の方法として採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 最近、プリント回路板の高密度、高精度化が進むに従って、レジストパターンはより高品質のものが必要となってきた。すなわち、ピンホールがなく、下地の基板表面によく密着したレジストパターンであることが望まれている。かかる要求に対して、現在主流となっている感光性フィルムを積層する方法では限界のあることが知られている。この方法では、基板製造時の打痕、研磨の不均一性、基板内層のガラス布の網目、表面への銅めっきのビット等の不均一等によって生じる基板表面の凹凸への追従性が乏しく、十分な密着性を得ることが困難である。この困難はフィルムの積層を減圧下で行なうこと（特公昭59-3740号公報参照）によって回避できるが、これには特殊で高価な装置が必要となる。

【0004】 このようなことが理由となって、近年再びディップコート、ロールコート、カーテンコート等の溶液塗装方法が見直されるようになってきた。しかしこれらの塗装方法では膜厚の制御が困難、膜厚の均一性が不十分、ピンホールの発生等の問題がある。

【0005】 そこで最近新たな方法として電着塗装により感光膜を形成する方法が提案されている（特開昭62-235496号公報参照）。この方法によると（1）レジストの密着性が向上する、（2）基板表面の凹凸への追従性が良好である（3）短時間で膜厚の均一な感光膜を形成できる、（4）塗液が水溶液のため、作業環境の汚染が防止でき、防災上にも問題がない等の利点がある。そのため最近これに適する電着浴の組成に関していくつかの提案がなされている。

【0006】 一方、電着塗装方式にはアニオン系とカチオン系の2種があるが、プリント回路板を製造する場合の後工程の容易さから一般にはアニオン系が用いられる。しかし、アニオン系の場合には電着塗装時に銅張積層板から溶出した銅イオンがレジスト材料のカルボキシ基とキレートを形成し、擬似的な架橋をするため、露光後の工程で未露光部をアルカリで現像する際に現像できない（以下、現像残りと呼ぶ）という問題が生じていた。

【0007】 そこでその解決のために銅とキレートを形成する化合物、例えば、β-ジケトン類やアセト酢酸エステル類（特開昭62-262856号公報）、またエチレンジアミンテトラ酢酸もしくはその塩を代表とするアミノポリカルボン酸（特開昭61-247090号公報参照）等を添加するという提案がなされていた。

【0008】 しかし、本発明者らが検討したところ、これらの化合物の添加によりむしろ現像残りの程度が悪化する場合もでてくるなど十分な解決策にはなっていないか

った。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者が鋭意検討した結果、銅とキレート形成能を有するインドールにカルボキシル基及びスルホン酸基のうち少なくとも1つの基をもたせた化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩（d）成分）を添加することにより現像残りに対して著しい効果を示すことを見出した。カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を持たない単なるインドールを添加した場合には、現像残りに対する効果は全く見られなかったことから、単なる銅とキレートを形成する化合物の添加では現像残りに対して不十分であることは明確である。本発明における（d）成分の添加で現像残りが著しく解消される詳細な理由は不明だが、銅とキレートを形成するインドール骨格とアルカリ現像液に溶解もしくは分散しやすいカルボキシル基及び／又はスルホン酸基とを両方有していることが効果を上げる一つの理由になっていると推定される。

【0010】また、本発明における（d）成分の添加によるもう一つの大きな効果として電着性の向上があげられる。すなわち、無添加の場合に比べ、本発明における（d）成分を添加すると、低電圧、もしくは低電流、短時間で所定膜厚の電着膜（感光性膜）が得られる。これは生産性の向上、省エネルギー及び作業安定の向上にとって好都合である。

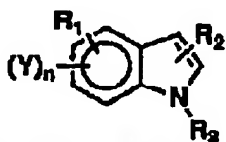
【0011】このように本発明における（d）成分を含むネガ型電着塗料樹脂組成物を用いることにより電着性が良好な電着塗装浴を得ることができ、かつそれを用いたレジストパターンの形成においては、現像残りのない高解像度のレジストパターンを得ることができるものである。

【0012】すなわち、本発明は、（a）アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した酸価20～300のポリマーを塩基性の有機化合物で中和したポリマー、

（b）光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマー、（c）非水溶性光開始剤、並びに

（d）下記一般式で表される化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩

【化2】



（式中、Yはカルボキシル基又はスルホン酸基を示し、R₁、R₂及びR₃は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、フェニル基又は-X-R₄（ただしXはカルボキシル基若しくはスルホン酸基で置換されてもよいアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、R₄は、ヒドロキシル基、ア

ルコキシ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基又はスルホン酸基である）を示し、nは1～3の整数（ただしR₁、R₂又はR₃中にカルボキシル基又はスルホン酸基を有する場合には0でもよい）を示す）を含有してなるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びこの電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗装膜を形成し、その後活性光線を前記電着塗装膜に画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。

【0013】以下、本発明について詳述する。（a）の成分であるポリマーはアクリル酸及び／又はメタクリル酸を必須成分として共重合した酸価20～300のポリマーを塩基性の有機化合物で中和したポリマーである。アクリル酸及びメタクリル酸はそれらの単独でもしくは両者を組み合わせて用いることができ、その使用量は、ポリマーの酸価が20～300の範囲となるよう適宜使用される。ポリマーの酸価が20未満では感光性電着塗料樹脂組成物に塩基性の有機化合物を加えた後、水を加えて水分散させる際の水分散安定性が悪く、組成物が沈降しやすい。また、ポリマーの酸価が300を越えると電着膜の外観が劣る。

【0014】中和前のポリマーは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸以外に、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニルなど一般的重合性モノマーを一種類以上共重合することにより得られる。

【0015】この中で、メチルメタクリレートは好適で、特に、ポリマーを構成する共重合モノマーの総量100重量部に対して60～85重量部用いると、レジスト膜の粘着性がなくなり、傷がつきにくく、また、レジスト膜同士を重ねても粘着しないので、レジスト膜を形成した基板を積み重ねることが可能となり好ましい。

【0016】中和前のポリマーの合成は前記のモノマーを有機溶媒中でアゾビスイソプロピロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により得ることができる。この場合、用いる有機溶媒は電着塗料に供することを考えてジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの親水性の有機溶

媒を主に用いることが好ましい。もしトルエン、キシレン、ベンゼン等の疎水性の有機溶媒を主に用いた場合には、ポリマー合成後、溶媒を留去して前記の親水性溶媒に置き換える必要がある。中和前のポリマーの重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）は5000～150,000が好ましい。5000未満ではレジストの機械的強度が弱く、150,000を越えると電着塗装性が劣り、塗膜の外観が劣る傾向がある。

【0017】（a）成分であるポリマーの使用量は

（a）及び（b）の総量100重量部に対して50～85重量部であることが好ましく、60～75重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が50重量部未満では、レジストの機械的強度が弱く、また85重量部を越えると（b）成分である光重合モノマーの割合が減って光に対する感度が低下する傾向がある。

【0018】（b）成分である光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマーとしては、例えばエチレングリコールを一つ以上縮合したポリエチレングリコールを除く多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントetra（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエステル化合物等が用いられ、更にはウレタン骨格をもったウレタンジアクリレート化合物等も用いることができ、いずれにしても、非水溶性で光照射により硬化するものであればよい。これらは単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0019】その意味で、（ポリ）エチレングリコールジアクリレートなどの親水性モノマーは本発明の範囲外である。

【0020】（b）成分の使用量は、（a）及び（b）の総量100重量部にたいして15～50重量部、好ましくは25～40重量部の範囲であることが好ましい。使用量が15重量部未満では光に対する感度が低下し、また50重量部を越えるとレジストがもろくなる傾向がある。

【0021】（c）成分である非水溶性光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体などが挙げられる。これらは単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0022】（c）成分の使用量は（a）及び（b）の総量100重量部に対して0.1～15重量部であることが好ましく、0.2～10重量部であることがより好ましい。使用量が0.1重量部未満では光に対する感度が低下する傾向があり、15重量部を越えると露光の際に組成物の表面での光吸収が増大し、内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

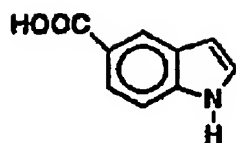
【0023】（b）及び（c）成分は非水溶性でなければならない。水溶性では他の成分と均一に混合された状態で電着塗装することが困難となる。

【0024】（d）成分である一般式で表される化合物の具体例を以下に示す。

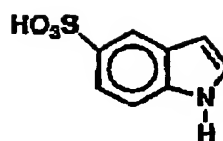
【0025】

【化3】

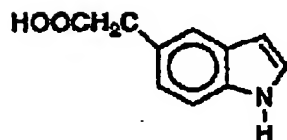
(1)



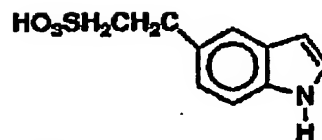
(2)



(3)



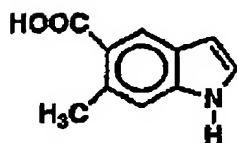
(4)



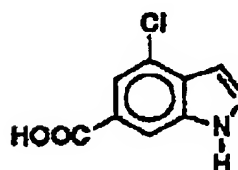
[0026]

[化4]

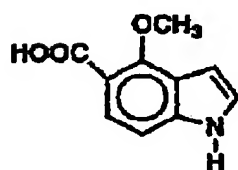
(5)



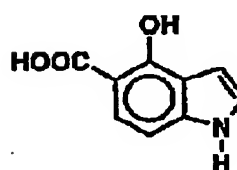
(6)



(7)



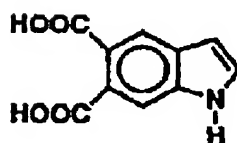
(8)



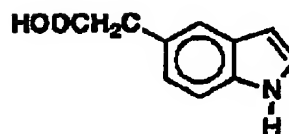
[0027]

[化5]

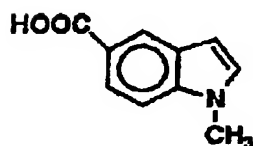
(9)



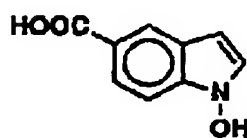
(10)



(11)

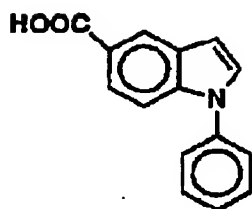


(12)



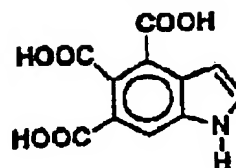
【0028】

(13)

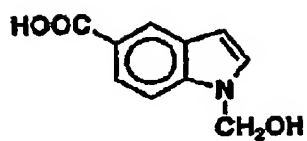


【化6】

(14)



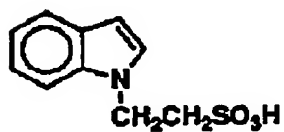
(15)



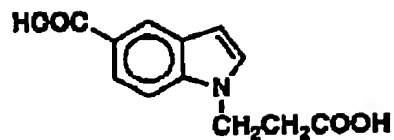
【0029】

【化7】

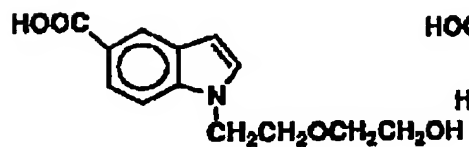
(16)



(17)

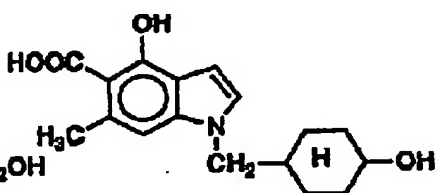


(18)



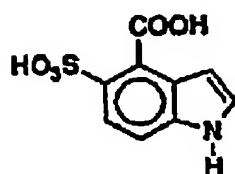
【0030】

(19)

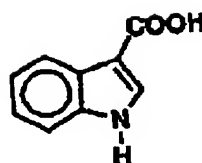


【化8】

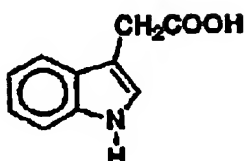
(20)



(21)



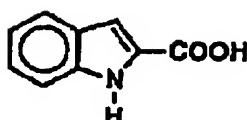
(22)



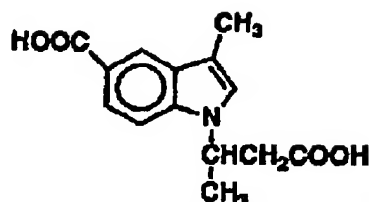
【0031】

【化9】

(23)



(24)



【0032】これらの化合物は単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いることもできる。また、これらの化合物中のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基と塩基性化合物とで形成される塩も同様に用いることができる。塩を形成するための塩基性化合物としては特に制限はないが、有機アミン類が好ましく、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリフェニルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、プロピルアミン、t-ブチルアミン、ピリジン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジンモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。(d)の成分の使用量は(a)、(b)及び(c)の総量100重量部に対して0.1～15重量部とすることが好ましく、0.5～8重量部とすることがより好ましい。使用量が0.1重量部未満では(d)成分を添加したことによる現像残り解消及び電着性向上の効果が少なく、15重量部を越えると電着塗装浴の安定性が低下する傾向がある。

【0033】本発明における感光性電着塗料樹脂組成物には染料、顔料等の着色剤を含有させてもよい。着色剤としては、例えば、フクシン、オーラミン塩基、クリスタルバイオレット、ピクトリアビュアブルー、マラカイトグリーン、メチルオレンジ、アシッドバイオレットR、RH等が用いられる。

【0034】さらに、本発明の感光性樹脂組成物には、熱重合禁止剤、可塑剤、接着促進剤、無機フィラーなどを添加してもよい。

【0035】以上述べた(a)、(b)、(c)及び(d)成分を含む電着塗装浴を作製するにはまず

(a)、(b)、(c)及び(d)成分を前述した親水性有機溶媒に均一に溶解させた溶液とすることが望ましい。この場合中和前のポリマー((a)成分のポリマー前駆体)を合成する際に用いた親水性の有機溶媒をそのまま用いてもよく、いったん合成溶媒を留去した後、別の親水性有機溶媒を加えてもよい。また親水性有機溶媒は2種類以上でもよい。親水性有機溶媒の使用量は

(a)、(b)、(c)及び(d)成分を含む固形分100重量部に対し300重量部以下の範囲とすることが好ましい。次に、前記の溶液に塩基性の有機化合物を加えて中和前のポリマー中に含まれるカルボキシル基を中和することにより、水溶化または水分散化を容易にした

ポリマーとすることにより調製することができる。

【0036】ここで用いる塩基性の有機化合物としては特に制限はないが、例えば、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、モルホリン等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種類以上組み合わせで用いることができる。

【0037】これら塩基性の有機化合物の使用量は中和前のポリマー中のカルボキシル基1当量に対して0.3～1.0当量とすることが好ましく、0.4～1.0当量とすることがより好ましい。0.3当量未満では電着塗装浴の水分散安定性が低下する傾向があり、1.0当量を超えると電着塗装後の塗膜厚が薄くなり、外観が低下する傾向がある。

【0038】また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性の無機化合物は、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物の加水分解を起こしやすいので使用しない方がよい。

【0039】電着塗装浴は、通常ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物に水を加えて、水に溶解もしくは分散させて作製することができる。電着塗装浴の固形分は5～20重量%、またpHは25℃で6.0～9.0の範囲とすることが浴管理、電着性等の点からも好ましい。pHを上記の好ましい範囲に合わせるために後から前記の塩基性の有機化合物を加えて調節してもよい。

【0040】また、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴の水分散性や分散安定性を高めるために非イオン性界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤等を適宜加えることもできる。

【0041】電着塗装時の塗布量を多くするために、トルエン、キシレン、2-エチルヘキシルアルコール等の疎水性溶媒も適宜加えることができる。

【0042】このようにして得られた電着塗装浴を用いて導電性の基体に電着塗装するには、導電性の基体を陽極として電着塗装浴中に浸漬し、通常、50～400Vの直流電圧又は30～400mA/dm²の直流電流を10秒～5分間印加して行なわれる。得られた塗膜の膜厚は5～50μmであることが好ましい。このときの電着塗装浴の温度を15～30℃に管理することが好ましい。

【0043】電着塗装後、電着塗装浴から被塗物を引き上げ、水洗、水切りした後、熱風等で乾燥させる。この際、乾燥温度が高いと塗膜が熱硬化し、露光後の現像工程で一部が現像残りとなるため、通常、120℃以下で乾燥することが望ましい。

【0044】このようにして得られた電着塗装膜の上に、該膜の保護や次の露光時の酸素による硬化阻害を防止するために、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーの皮膜を約1～10μm程度の膜厚で形成してもよい。

【0045】ついで該塗装膜に活性光線を面像状に照射し、該塗装膜の露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去し光硬化したレジストパターンを得ることができる。活性光線の光源としては、波長300～450nmの光線を発するもの、例えば水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等が好ましく用いられる。

【0046】現像は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水を吹きつけるか、アルカリ水に浸漬するなどして行なうことができる。

【0047】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにジオキサン1120gを加え攪拌しながら窒素ガスを吹き込みながら90℃の温度に加温した。温度が90℃で一定になったところでメタクリル酸176g、メチルメタクリレート200g、n-ブチルアクリレート420g、エチルメタクリレート204g及びアゾビスイソブチロニトリル8gを混合した液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3時間90℃で攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスイソブチロニトリル3gをジオキサン110gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90℃で攪拌しながら保温した。

【0048】このようにして得られた(a)成分の前駆体としてのポリマーの重量平均分子量は56,000、酸価は115であった。またポリマー溶液の固形分は45.1重量%であった。

【0049】つぎにこのポリマー溶液650gに(b)成分としてのペンタエリスリトールテトラアクリレート(サトマーカンパニー製、商品名SR-295)100g及びトリスアクリロキシエチルイソシアネート(日立化成工業(株)製、商品名FA-731A)25g、(c)成分としてのベンゾフェノン30g及びN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン1g、(d)成分としての前記した化合物(1)5gを加えて溶解した。

【0050】この溶液に塩基性の有機化合物としてトリエチルアミン40.9gを加えて溶解し溶液中の(a)成分の前駆体のポリマーを中和した。ついで、この溶液を攪拌しながらイオン交換水4,100gを徐々に滴下しながら加えて電着塗装浴を得た。この電着塗装浴の固形分は10重量%、pHは25℃で7.5であった。

【0051】実施例2

実施例1と同様の装置を備えたフラスコにエチルセロソルブ1,130gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら90℃の温度に加温した。温度が90℃で一定になったところでメタクリル酸220g、エチルメタクリレート293g、メチルアクリレート250g、メチルメタクリレート177g及びアゾビスイソブチロニトリル

10 gを混合した液を2時間かけてフラスコ内に滴下した。その後90℃で3時間攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスイソプロピロニトリル3 gをジオキサン100 gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90℃で攪拌しながら保温した。

【0052】このようにして得られた(a)成分の前駆体としてのポリマーの重量平均分子量は42,000、酸価は145であった。またポリマー溶液の固形分は45.9重量%であった。

【0053】次に、このポリマー溶液557 gに(b)成分として、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート(新中村化学工業製、商品名NKエステルBPE-200)100 g、(c)成分としてのベンゾフェノン30 g及びN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン1 g、(d)成分としての前記した化合物(23)のトリエチルアミン塩15 gを加えて溶解し、この溶液に塩基性の有機化合物としてモルホリン39 gを加え、溶液中の(a)成分の前駆体のポリマーを中和した。

【0054】ついで、この溶液を攪拌しながらイオン交換水3,700 gを徐々に滴下しながら加えて電着塗装浴を得た。この電着塗装浴の固形分は10重量%、pHは25℃で7.5であった。

【0055】実施例3

実施例1と同様の装置を備えたフラスコにエチルセロソルブ900 g加え、攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら90℃の温度に加熱した。温度が90℃で一定になったところでアクリル酸141 g、メチルメタクリレート430 g、n-プロピルアクリレート280 g、メチルアクリレート149 g及びアゾビスイソプロピロニトリル2.5 gを混合した液を2時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3時間90℃で攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスイソプロピロニトリル5 gをエチルセロソルブ100 gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90℃で攪拌しながら保温した。

【0056】このようにして得られた(a)成分の前駆体としてのポリマーの重量平均分子量は59,000、酸価は108であった。またポリマー溶液の固形分は49.2重量%であった。

【0057】次にこのポリマー溶液750 gに(b)成分としてEO変性ビスフェノールAジメタクリレート

(新中村化学工業製、商品名NKエステルBPE-200)100 g及びヘキサジオールジメタクリレート

(新中村化学工業製、商品名NKエステルHD)50 g、(c)成分としてのベンゾフェノン30 g及びN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン1 g、(d)成分としての前記した化合物(4)2.5 gを加えて溶解し、この溶液に塩基性の有機化合物としてトリエチルアミン32 gを加えて溶解し溶液中の(a)成分の前駆体のポリマーを中和した。ついで、この溶液を攪拌しながらイオン交換水4,900 gを徐々に滴下しながら加えて電着浴を得た。この電着塗装浴の固形分は10重量%、pHは25℃で7.6であった。

【0058】比較例1

実施例1の中で(d)成分である化合物(1)を加えない点を除いて同様な材料及び方法で電着塗装浴を得た。

【0059】比較例2

実施例1の中で(d)成分の替わりにインドールを5 g加えた点を除いて同様な材料及び方法で電着塗装浴を得た。

【0060】比較例3

実施例1の中で(d)成分の替わりにアセチルアセトンを5 g加えた点を除いて同様な材料及び方法で電着塗装浴を得た。

【0061】実施例1～3及び比較例1～3の各電着塗装浴にガラスエポキシ銅張積層板(日立化成工業(株)製MCL-E-61)(200mm×75mm)を陽極として、ステンレス板(SUS304)(形状200mm×75mm×1mm)を陰極として浸漬し、25℃の温度で直流電圧を3分間印加し、上記銅張積層板の表面に電着塗装膜(感光膜)を形成した。このときの印加電圧と電着塗装膜の膜厚を表1に示す。この後、水洗、水切り後80℃で15分乾燥した。

【0062】このものにネガマスクを介して3kW超高圧水銀灯で60mJ/cm²の光量を画像状に露光した後、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で現像を行なった。このとき、現像残りの有無を確認する目的で、現像後の基板を1重量%の塩化銅水溶液に1分間浸漬し、未露光部の基板のエッチングされた程度を目視で観察した。その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

表1 電着性と現像残り

	印加電圧 (V)	電着塗膜の膜厚 (μm)	未露光部の ¹⁾ エッチング性
実施例1	160	14	○
実施例2	180	15	○
実施例3	180	15	○
比較例1	200	13	×
比較例2	200	14	×
比較例3	200	13	×

注1) 未露光部のエッチング ○:良好(現像残り無し)

×:不良(現像残り有り)

××:極めて不良(現像残り多い)

【0064】表1から、本発明における(d)成分を含んだ実施例1～3はそれを含まない比較例1に比べていずれも低電圧で同等以上の膜厚が得られ、電着性が向上していることが分かる。

【0065】一方、他のキレート剤を添加した比較例2及び3の場合は、比較例1と同等の電着性であり、キレート剤を添加することが必ずしも電着性向上につながらず、実施例1～3に見られる電着性の向上は本発明における(d)成分を加えたことによる一つの大きな特長といえる。

【0066】また、未露光部のエッチング性は、比較例1の場合、完全にはエッチングされず現像残りがある。単なるインドールやアセチルアセトンを加えた比較例2及び3の場合は、無添加の比較例1に比べてエッチングはほとんどされず現像残りはむしろ悪化していることを示している。

【0067】それに対し、本発明における(d)成分を加えた実施例1～3の場合、未露光部は完全にエッチン

グされ、現像残りは全くないことが分かった。この場合も前述した電着性の向上と同様、キレート剤を添加することが現像残り解消に必ずしもつながらず、やはり本発明における(d)成分が持つ大きな特長といえる。

【0068】もちろん、現像後に得られた実施例1～3のレジストパターンは解像度50 μm の良好なレジスト形状を有していた。

【0069】なお、電着塗装後の電着膜の粘着性は実施例1～3の中では実施例3のレジストが最も少なく、レジスト同士を重ね合わせても粘着することはなく、傷もつきにくかった。

【0070】

【発明の効果】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴を用いたレジストパターンの製造法によって、従来に比べて電着性が向上し、また、露光、現像により現像残りの全くない高解像度のレジストパターンを得ることができる。本発明のレジストパターンの製造法によって得られるレジストをレリーフとして使用したり、銅張積層板を基体として用いてエッチングまたはメッキ用のフォトレジストの形成に適用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C09D 4/00

5/44

133/02

C25D 13/06

G03F 7/004

7/028

7/038

7/30

H01L 21/027

識別記号

PDS

PRS

PGC

B

501

庁内整理番号

7921-4J

7211-4J

7921-4J

7124-2H

F I

技術表示箇所

H O 5 K 3/00 F 6921-4E
// C 2 5 D 13/00 3 1 0

(72)発明者 上原 秀秋
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内
(72)発明者 立木 繁雄
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内
(72)発明者 加藤 琢郎
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内
(72)発明者 塚田 勝重
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 山崎 雄治
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本
塗料株式会社那須工場内
(72)発明者 高橋 俊哉
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本
塗料株式会社那須工場内
(72)発明者 塩谷 俊彦
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本
塗料株式会社那須工場内
(72)発明者 長島 義久
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本
塗料株式会社那須工場内